

Vernetzbare Polymerzusammensetzung

Die Erfindung betrifft eine vernetzbare Polymerzusammensetzung,
5 Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Anwendung.

Textile Flächengebilde, die nach den üblichen Methoden zur Herstellung von Nonwovens wie beispielsweise nach dem Airlay-, Wetlay-, oder Spunlay-Verfahren produziert werden, benötigen
10 ein Bindemittel zur dauerhaften Fixierung der Fasern sowie zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit gegenüber mechanischer Belastung. Auch bereits mechanisch verfestigte textile Flächengebilde wie beispielsweise Gewebe, Gelege oder genadelte Vliesmatten bedürfen für bestimmte Anwendungen eines Bindemittels. Zu diesen
15 Anwendungen zählen beispielsweise die Verfestigung von Reißbaumwollfasermatten, die mittels einem aerodynamischen Verfahren hergestellt wurden, die Verfestigung von genadelten Naturfasermatten, Binder zum Preforming von Hochleistungsgeweben in Compositanwendungen, das Laminieren von hochreissfesten Geweben in Balistikanwendungen, die Vorbindung von Vliesmatten
20 für faserverstärkte Duroplastkunststoffe oder die Bindung von pulverförmigen Substanzen in ein textiles Flächengebilde wie beispielsweise Aktivkohle in Filtern oder flammhemmender Graphit auf Dachbahnen.

25 Diese Bindemittel basieren üblicherweise auf synthetischen, hochmolekularen Verbindungen und können nach dem Stand der Technik entweder in Form von Feststoffen, beispielsweise als Pulver, als Granulat oder als Fasern, oder in Form von Flüssigkeiten, beispielsweise als wässrige Polymerdispersionen oder
30 Lösungen aufgebracht werden. Die erhöhte Festigkeit der textilen Flächengebilde resultiert aus der Bindung der Fasern durch die Polymeren, die an der Faser haften und so die Fasergebilde verstärken.

Aus der WO-A 90/14457 ist eine Verfahrensweise bekannt, bei der Glasfasern nach einem Krempelschritt mit thermoplastischem Pulver, beispielsweise Polypropylen, Polyester oder Polyamid vermischt werden und das Fasergebilde anschließend bei erhöhter Temperatur und unter Druck verfestigt wird. Die AU-B 36659/89 beschreibt ebenfalls die Verfestigung von Glasfasermaterialien mittels thermoplastischen Pulvern. Hier wird der Einsatz von Polyestern oder Polystyrol empfohlen. Nachteilig ist die geringe Festigkeit der so gebundenen Fasergebilde bei Kontakt mit Wasser oder Lösungsmitteln.

Da bei erhöhten Temperaturen häufig auch die Glas- oder die Schmelztemperaturen der Bindemittel überschritten werden, bedarf es einer dauerhaften chemischen Vernetzung der Bindemittel, um den Fasergebilden auch eine Formbeständigkeit bei höheren Temperaturen zu verleihen. Bekannt sind Verfahren zur Verfestigung von Fasermaterialien aus Polyester- Polyamid- oder Baumwollfasern mit selbstvernetzenden Polymerdispersionen EP-A 80144 (US-A 4451315). Man erhält damit zwar Vliesstoffe mit hoher Festigkeit; nachteilig bei der Verwendung von wässrigen Bindemitteln ist allerdings der hohe Trocknungsaufwand, außerdem ist die Verteilung des Bindemittels in der Fasermatrix nicht unproblematisch.

Die Verfestigung von pulverförmigen, vernetzbaren Copolymerisaten auf Basis von Phenol-Formaldehyd-Harzen ist in der US-A 4612224 beschrieben. Nachteilig bei diesem Bindersystem ist die hohe Formaldehydemission bei der Herstellung und Verwendung der so verfestigten Fasermaterialien.

30

Selbstvernetzende redispergierbare Dispersionspulver auf Basis von N-Methylolacrylamid-haltigen Vinylester-Copolymerisaten oder (Meth-)acrylsäureester-Copolymerisaten als Mittel zur Faserbindung sind in der WO-A 94/20661 (US-A 5668216) beschrieben. Nachteilig bei diesem Bindersystem ist seine relativ hohe

35

Schmelzviskosität, die es erforderlich macht, daß zum Abbinden ein erheblicher Wassereintrag in die Fasermatrix gewährleistet sein muß.

- 5 Wärmehärtbare Copolymerisate auf der Basis von Acrylsäureester und/oder Vinylestern, welche noch (Meth-)acrylsäureester von mono- oder polyfunktionellen Hydroxycarbonsäuren und N-Alkoxyalkyl(meth)acrylamid als Vernetzerkomponente enthalten, sind in der DE-A 2701490 (US-A 4129545) als pulverförmige An-
10 strichmittel beschrieben.

- Aus der EP-A 721004 sind vernetzbare, in Wasser dispergierbare Pulver bekannt, die sowohl filmbildende Polymere mit mindestens einer funktionellen Gruppe als auch reaktive Komponenten ent-
15 halten, die nach dem Dispergieren in Wasser eine chemische Bindung miteinander ausbilden. Insbesondere eignet sich diese Polymermischung für Anwendungen zum Beschichten, wenn zuvor das Bindemittel in Wasser dispergiert wurde. Eine Anwendung zum Zwecke der Faserbindung in Nonwovens wird in dieser Patentan-
20 meldung nicht diskutiert.

- Aus der EP 894888 (US-A 5,977,244) sind chemisch vernetzbare Polymerpulver bekannt, die aus einer trockenen, pulverförmigen, thermoplastischen Copolymerzubereitung bestehen, basierend ei-
25 nerseits auf wässrigen Copolymerdispersionen mit einer Glasstemperatur, die oberhalb der Raumtemperatur liegt, und andererseits einer festen, reaktiven Vernetzerkomponente, die einen Schmelzpunkt von weniger als 150°C aufweist. Nachteilig bei dieser Binderzusammensetzung ist, dass die darin verwendeten
30 chemischen Vernetzeragenzien nicht universell einsetzbar sind, sondern mit dem zu vernetzenden Polymeren verträglich sein müssen. Ferner kann in diesen selbstvernetzenden Systemen eine chemische Vernetzungsreaktion erst nach einem entsprechenden Diffusionsprozeß der Vernetzersubstanzen in die Polymermatrix
35 hinein stattfinden.

Die US-A 5869568 hat raumtemperaturvernetzende wässrige Polymerdispersionen bestehend aus zweiphasigen Polymerpartikeln mit einem Kern aus epoxidfunktionellem Copolymer und einer Schale aus carboxyfunktionellem Copolymeren, wobei zwischen den Phasen eingeschlossen noch epoxyfunktionelle niedermolekulare Epoxyverbindungen enthalten sind. Diesen Systemen liegt ein Kern-Schale-Aufbau zugrunde, der sich nur mittels eines relativ komplizierten Polymerisationsverfahrens realisieren läßt.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, Bindemittel, insbesondere für die Verfestigung, bzw. für die Laminierung und Kaschierung von Fasermaterialien zur Verfügung zu stellen, die als Pulver einsetzbar sind, während der Verarbeitung eine niedrigere als dem Stand der Technik entsprechende Schmelzviskosität aufweisen und weitestgehend keine Schadstoffemissionen zulassen, sowie dem Fasergebilde nach der Verarbeitung eine hohe Festigkeit und hohen Wärmestand verleihen.

Gegenstand der Erfindung ist eine vernetzbare Polymerzusammensetzung in Form deren wässrigen Polymerdispersion oder Polymerpulvers enthaltend

A) ein Copolymer, mit einer Glasübergangstemperatur T_g oder einer Schmelztemperatur von $\geq 30^\circ\text{C}$, aus einem oder mehreren Comonomeren aus der Gruppe umfassend Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 18 C-Atomen, Acrylsäureester oder Methacrylsäureester von verzweigten oder unverzweigten Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen, Diene, Olefine, Vinylaromaten und Vinylhalogenide, und aus 0.1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Comonomere, eines oder mehrerer ethylenisch ungesättigter, Carboxylgruppen enthaltender Comonomere, und

B) ein Copolymer aus einem oder mehreren Comonomeren aus der Gruppe umfassend Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 18 C-Atomen, Acrylsäureester oder

Methacrylsäureester von verzweigten oder unverzweigten Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen, Diene, Olefine, Vinylaromaten und Vinylhalogenide, und aus 0.1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Comonomere, eines oder mehrerer ethylenisch ungesättigter Comonomere mit funktionellen Gruppen, welche mit den Carboxylgruppen des Copolymers A) eine kovalente Bindung eingehen können.

Geeignete Vinylester sind Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Carbonsäuren mit 1 bis 18 C-Atomen. Bevorzugte Vinylester sind Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinyl Laurat, 1-Methylvinylacetat, Vinylpivalat und Vinylester von α -verzweigten Monocarbonsäuren mit 9 bis 11 C-Atomen, beispielsweise VeoVa9^R oder VeoVa10^R (Handelsnamen der Firma Shell). Besonders bevorzugt ist Vinylacetat.

Geeignete Monomere aus der Gruppe der Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure sind Ester von unverzweigten oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen. Bevorzugte Methacrylsäureester oder Acrylsäureester sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, t-Butylacrylat, t-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Norbornylacrylat. Besonders bevorzugt sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und Norbornylacrylat.

Geeignete Diene sind 1,3-Butadien und Isopren. Beispiele für copolymerisierbare Olefine sind Ethen und Propen. Als Vinylaromaten können Styrol und Vinyltoluol copolymerisiert werden. Aus der Gruppe der Vinylhalogenide wird üblicherweise Vinylchlorid eingesetzt.

Geeignete carboxylfunktionelle Comonomere für Copolymer A) sind ethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren, vorzugsweise

Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Fumarsäure und Maleinsäure. Die Carboxylfunktion kann auch durch Copolymerisation von Maleinsäureanhydrid in das Copolymer A) eingeführt werden. Der Anteil an Carboxylgruppen enthaltender Comonomereinheiten in Copolymer A) beträgt vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 25 Gew.-%, am meisten bevorzugt 5 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Comonomere.

Geeignete Comonomere mit vernetzenden, funktionellen Gruppen für Copolymer B) sind Comonomere mit Epoxid-, Organo-, Halogen-, Hydroxy-, Aziridin-, Carbodiimid-, Oxazolin-, Alkohol-, Amin-, Aminosilan-, Amino-Formaldehyd-, Isocyanat-, N-2-Hydroxyalkylamid-Rest, vorzugsweise ethylenisch ungesättigte Comonomere mit Epoxid-, Hydroxy- und Isocyanatgruppen.

Besonders bevorzugt werden epoxidfunktionelle Comonomere wie Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, Allylglycidether, Vinylglycidether, Vinylcyclohexenoxid, Limonenoxid, Myrcenoxid, Caryophyllenoxid, mit einem Glycidylrest im Aromaten substituierte Styrole und Vinyltoluole sowie mit einem Glycidresten im Aromaten substituierte Vinylbenzoate. Am meisten bevorzugt werden Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, Allylglycidether, Vinylglycidether.

Besonders bevorzugt werden auch hydroxyalkylfunktionelle Comonomere wie Hydroxyalkylacrylate und -methacrylate, beispielsweise Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl- und Hydroxybutylester der Acrylsäure und Methacrylsäure. Beispiele für Isocyanatfunktionelle Comonomere sind 2-Methyl-2-isocyanatopropylmethacrylat und Isopropenyl-dimethylbenzylisocyanat (TMI). Der Anteil an vernetzende Gruppen enthaltenden Comonomereinheiten in Copolymer B) beträgt vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 25 Gew.-%, am meisten bevorzugt 5 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Comonomere.

Bevorzugt sind die nachfolgend genannten Polymerzusammensetzungen für die Copolymere A und B, welche noch die eben genannten, funktionelle Gruppen enthaltenden Comonomereinheiten in den
5 eben beschriebenen Mengen aufweisen. Die Angaben in Gew.-% addieren sich mit dem Anteil an Carboxylgruppen enthaltenden Comonomereinheiten jeweils auf 100 Gew.-%.

Vinylacetat-Polymerisate;

Vinylester-Ethylen-Copolymere, wie Vinylacetat-Ethylen-
10 Copolymere;

Vinylester-Ethylen-Vinylchlorid-Copolymere, wobei als Vinylester bevorzugt Vinylacetat und/oder Vinylpropionat und/oder ein oder mehrere copolymerisierbare Vinylester wie Vinyl Laurat, Vinylpivalat, Vinyl-2-ethylhexansäureester, Vinylester einer alpha-verzweigten Carbonsäure, insbesondere Versatricsäurevinylester (VeOVA9^R, VeOVA10^R), enthalten sind;
15

Vinylacetat-Copolymere mit einem oder mehreren copolymerisierbarer Vinylester wie Vinyl Laurat, Vinylpivalat, Vinyl-2-ethylhexansäureester, Vinylester einer alpha-verzweigten Carbonsäure, insbesondere Versatricsäure-Vinylester (VeOVA9^R, VeOVA10^R),
20 welche gegebenenfalls noch Ethylen enthalten;

Vinylester-Acrylsäureester-Copolymerisate insbesondere mit Vinylacetat, und Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat, welche gegebenenfalls noch Ethylen enthalten;

25 Vinylester-Acrylsäureester-Copolymerisate mit Vinylacetat und/oder Vinyl Laurat und/oder Versatricsäure-Vinylester und Acrylsäureester, insbesondere Butylacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat, welche gegebenenfalls noch Ethylen enthalten.

Besonders bevorzugt sind dabei (Meth)acrylsäure- und Styrol-Polymerisate:
30

Copolymerisate mit n-Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat; Copolymerisate von Methylmethacrylat mit Butylacrylat und/- oder 2-Ethylhexylacrylat, und/oder 1,3-Butadien;

Styrol-1,3-Butadien-Copolymere und Styrol-(Meth)Acrylsäure-
35 ester-Copolymere wie Styrol-Butylacrylat, Styrol-

Methylmethacrylat-Butylacrylat oder Styrol-2-Ethylhexylacrylat, wobei als Butylacrylat n-, iso-, tert-Butylacrylat eingesetzt werden kann.

- 5 Vorzugsweise werden die Comonomere in den oben angegebenen Copolymerisaten in einem solchen Verhältnis copolymerisiert, dass sowohl Copolymer A) als auch Copolymer B) einen Schmelzpunkt oder eine Glasübergangstemperatur T_g von $\geq 45^\circ\text{C}$ aufweisen.
- 10 Das Mischungsverhältnis der beiden Copolymeren A) und B) beträgt zwischen 1 : 99 und 99 : 1, vorzugsweise liegen Copolymer A) und B) in einem solchen Verhältnis vor, dass das molare Verhältnis an funktionellen Comonomereinheiten von Copolymer A) zu Copolymer B) von 5 : 1 bis 1 : 5 variiert. Besonders bevorzugt
- 15 werden Mischungsverhältnisse von Copolymer A) zu Copolymer B) von 2:1 bis 1:2, bezogen auf das molare Verhältnis der funktionellen Comonomereinheiten. Für die Polymerzusammensetzung werden die Copolymeren A) und B) so ausgewählt, dass sie miteinander verträglich sind, das heißt auf molekularer Ebene miteinander
- 20 mischbar sind. Üblicherweise geht man daher so vor, dass die in der Polymerzusammensetzung vorliegenden Copolymere A) und B), abgesehen von den funktionellen Comonomereinheiten, größtenteils aus denselben Comonomereinheiten aufgebaut sind. Am meisten bevorzugt werden daher Zusammensetzungen mit carbo-
- 25 xylfunktionellen Styrol-Butylacrylat- und/oder Styrol-Methylmethacrylat-Butylacrylat-Copolymer als Copolymer A) und mit glycidylmethacrylathaltigem Styrol-Butylacrylat- und/oder Styrol-Methylmethacrylat-Butylacrylat-Copolymer als Copolymer B) .
- 30 Die Herstellung von Copolymer A) und Copolymer B) kann mittels bekannter radikalisch initiiertter Polymerisationsverfahren erfolgen, beispielsweise mittels Lösungs- oder wässriger Emulsionspolymerisation. Vorzugsweise werden sowohl Copolymer A) als
- 35 auch Copolymer B) nach dem Emulsionspolymerisationsverfahren

hergestellt. Besonders bevorzugt ist eine Vorgehensweise, bei der eines der beiden Copolymeren A) oder B) mittels Emulsionspolymerisation hergestellt wird, und danach die Comonomeren zur Polymerisation des jeweils anderen Copolymers, unter Bildung von Kern-Schale-Teilchen, polymerisiert werden, und die damit erhaltene Dispersion gegebenenfalls getrocknet wird.

Zur Herstellung der Polymerzusammensetzung werden vorzugsweise die mit dem Emulsionspolymerisationsverfahren jeweils erhaltenen wässrigen Dispersionen der Copolymere A) und B) miteinander vermischt, und anschließend getrocknet. Es kann auch so vorgegangen werden, dass die Dispersionen oder Lösungen der Copolymere A) und B) zunächst jeweils getrocknet werden, und die pulverförmigen Copolymere A) und B) im angegebenen Mischungsverhältnis gemischt werden. Zur Trocknung der Lösungen beziehungsweise Dispersionen können alle gängigen Trocknungsverfahren angewendet werden: Sprühtrocknung, Walzentrocknung, Gefriertrocknung, Bandtrocknung, Koagulation mit anschließender Wirbelschichttrocknung etc. Bevorzugt werden Sprühtrocknungs- und Walzentrocknungsverfahren angewendet.

Die Anwendung der Polymerzusammensetzung kann in trockener, pulverförmiger Form, in Form einer wässrigen Dispersion oder in organischen Lösemitteln gelöster Form erfolgen. Vorzugsweise wird die Polymerzusammensetzung als Pulver, insbesondere als in Wasser redispersierbares Pulver eingesetzt.

Die Polymerzusammensetzung eignet sich als Bindemittel zur Herstellung von Formkörpern aus Fasermaterialien oder aus partikulären Materialien aus mineralischen Materialien, Kunststoffen oder Naturstoffen wie Holzspänen, Korkpartikeln, Glaspartikel oder Glaspulver, insbesondere Recyclingglas und Hohlglaskugeln, oder aus Kombinationen dieser Materialien. Je nach Anwendung erfolgt die Herstellung der Formkörper bei Raumtemperatur oder bei erhöhter Temperatur, gegebenenfalls unter erhöhtem Druck.

Die Temperatur für die Verfestigung der Formkörper beträgt im allgemeinen von 20°C bis 220°C. Wird bei erhöhter Temperatur gearbeitet, beträgt diese vorzugsweise 90 bis 220°C. Falls die Herstellung der Formkörper unter Druck erfolgt, werden Drucke von 1 bis 200 bar bevorzugt. Die Polymerzusammensetzung wird dabei im allgemeinen in einer Menge von 3 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das zu bindende Material eingesetzt. Die Bindermenge richtet sich nach dem zu bindenden Substrat und liegt im Falle von Polyesterfasern, Baumwollfasern zwischen 4 und 30 Gew.-%, im Falle von Naturfasern, wie Hanf, Flachs, Sisal, Jute, beispielsweise für Anwendungen im Automobilinnenausbau, vorzugsweise im Bereich von 20 bis 40 Gew.-%. Im Falle von Glas- und Mineralfasern sowie bei anderen mineralischen Materialien, wie Glasskugeln liegt der bevorzugte Bereich zwischen 4 und 30 Gew.-%.

Die bevorzugte Anwendung ist die als Bindemittel für Fasermaterialien. Als Fasermaterial sind natürliche oder synthetische Rohstoffe geeignet. Beispiele hierfür sind Kunstfasern auf der Basis von faserbildenden Polymeren wie Viskose-, Polyester-, wie Polyesterhäckselfasern, Polyamid-, Polypropylen-, Polyethylen-Fasern. Geeignet sind auch Mineralfasern, wie Glasfasern, Keramikfasern, Kohlefasern. Beispiele für natürliche Fasermaterialien sind Holz-, Cellulose-, Woll-, Baumwolle-, Jute-, Flachs-, Hanf-, Kokos-, Ramie- und Sisalfasern. Die Fasern können auch in Form von gewebten Textilien, von Garnen, oder in Form von Nonwovens wie Gelegen oder Gewirken eingesetzt werden. Diese Nonwovens können gegebenenfalls mechanisch vorverfestigt, beispielsweise genadelt, sein.

Bevorzugt werden die Verwendung als Vorbinder in Fasermatten, Geweben und Gelegen für faserverstärkte Kunststoffe; die Verwendung als Bindemittel für Preforminganwendungen von Geweben und Gelegen in faserverstärkten Kunststoffen, wobei die bevorzugte Bindermenge zwischen 3 und 10 Gew.-% beträgt, mehr bevor-

zugt zwischen 4 und 6 Gew.-%; die Verwendung als Trockenbinde-
mittel in Kombination mit anderen pulverförmigen organischen
oder anorganischen Substanzen; und die Verwendung als Bindemit-
tel zur Laminierung von Fasermatten auf expandierenden bzw. ex-
5 pandierten Partikelschaum. Hier liegt die bevorzugte Bindermen-
ge zwischen 20 und 100 g/m², besonders bevorzugt zwischen 30
und 70 g/m².

In diesen Anwendungen kann so vorgegangen werden, dass die Fa-
10 sern, gegebenenfalls zusammen mit organischen oder anorgani-
schen Füllstoffen mit der erfindungsgemäßen Polymerzusammenset-
zung gemischt werden, die Faser/Pulvermischung nach den übli-
chen Verfahren der Nonwoventechnologie, gegebenenfalls nach
Kardieren der Faser/Pulvermischung und Nadeln ausgelegt wird,
15 und durch Temperaturerhöhung, gegebenenfalls unter Anwendung
von Druck und/oder Heißdampf gebunden wird.

Die Faserbindung kann auch mittels Einstreuen der erfindungsge-
mäßigen Polymerzusammensetzung in ein Gewebe, Gelege oder in ein
20 zuvor abgelegtes Faserbett erfolgen, und ,gegebenenfalls nach
Kardieren der Faser/Pulvermischung und Nadeln, das Bindepulver
durch Temperaturerhöhung, gegebenenfalls unter zusätzlicher An-
wendung von Druck und oder Heißdampf, aufgeschmolzen und gehär-
tet werden.

Die Polymerzusammensetzung eignet sich auch zum Kaschieren oder
Laminieren zweier oder mehrerer Gewebe, Gelege oder Nonwovens
miteinander, wobei die Polymerzusammensetzung als Bindemittel
zwischen den beiden miteinander zu verklebenden Substraten. Da-
30 zu wird die Polymerzubereitung zwischen die Schichten eingetra-
gen und durch Temperaturerhöhung, gegebenenfalls unter zusätz-
licher Anwendung von Druck und oder Heißdampf, das Laminat ge-
bunden.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird zum Kaschieren eines fertigen Formteils eine pulverförmige Polymerzusammensetzung auf ein textiles Flächengebilde aufgestreut und gegebenenfalls der Binder bei erhöhter Temperatur auf dem textilen Flächengebilde fixiert (angesintert). Anschließend wird das derartig behandelte textile Flächengebilde auf ein bereits fertiges Formteil, beispielsweise auf ein geschäumtes Formteil, aufkaschiert, unter Anwendung eines erhöhten Druckes und einer erhöhten Temperatur. Gegebenenfalls kann das Formteil zur Restentgasung sowie zur Herstellung der endgültigen Formstabilität und des Endmaßes thermisch nachbehandelt werden.

Alternativ dazu kann die Polymerzusammensetzung auf ein bereits geschäumtes Formteil aufgetragen werden, und gegebenenfalls auf dem Formteil bei erhöhter Temperatur fixiert (angesintert) werden. Anschließend wird auf das derartig behandelte Formteil, unter Anwendung eines erhöhten Druckes und einer erhöhten Temperatur, entweder in dem entsprechenden Formwerkzeug oder außerhalb des zum Schäumen verwendeten Formwerkzeuges, ein textiles Flächengebildeaufkaschiert. Gegebenenfalls kann das Formteil zur Restentgasung sowie zur Herstellung der endgültigen Formstabilität und des Endmaßes thermisch nachbehandelt werden.

Eine besonders bevorzugte Anwendung der Polymerzusammensetzung in Pulverform ist die im Inmould-Skinning. In einer ersten Verfahrensvariante wird das Pulver auf ein textiles Flächengebilde aufgetragen und gegebenenfalls durch ansintern fixiert. Das derartig behandelte textile Flächengebilde wird in ein geeignetes Formwerkzeug eingelegt und die zu schäumenden Polymerpartikel zugegeben. Die Partikel werden im Formwerkzeug aufgeschäumt, wobei der Schaum gegen das mit dem Binder behaftete textile Flächengebilde geschäumt wird. Anschließend erfolgt die Entformung des kaschierten Formteils.

In einer zweiten Variante wird ein textiles Flächengebilde in ein geeignetes Formwerkzeug eingelegt, das Polymerpulver auf das in das Formwerkzeug eingelegte textile Flächengebilde aufgetragen und gegebenenfalls durch ansintern fixiert. Die zu schäumenden Polymerpartikel werden zugegeben und aufgeschäumt. Anschließend wird das kaschierte Formteil entformt und gegebenenfalls zur Restentgasung sowie zur Herstellung der endgültigen Formstabilität und des Endmaßes thermisch nachbehandelt.

In einer dritten Variante wird zunächst ein textiles Flächengebilde mit einem thermoplastischen Polymeren (z.B. Polyethylen, Polypropylen, Polyester) durch Kaschieren oder durch Beschichten mittels einer entsprechenden thermoplastischen Polymer-schmelze beschichtet, und anschließend die pulverförmige Polymerzubereitung auf die unbeschichtete Seite des textilen Flächengebildes aufgetragen, und gegebenenfalls durch ansintern fixiert. Das so vorbehandelte textile Flächengebilde wird in das Formwerkzeug, die zu schäumenden Polymerpartikel zugegeben und aufgeschäumt, wobei der Schaum gegen das textile Flächengebilde geschäumt wird. Entformung und gegebenenfalls thermische Nachbehandlung des Formteils erfolgen analog den beiden ersten Varianten.

Die erfindungsgemäße Polymerzusammensetzung zeichnet sich durch eine überraschend niedrige Schmelzviskosität aus, obwohl vernetzbare Verbindungen in der Polymerschmelze zugegen sind. Es wurde ein Bindemittel, insbesondere für den Textilbereich zugänglich, welches gegenüber vorbekannten wesentlich rascher aushärtet, einen höheren Wärmestand ergibt und eine extrem niedrige Schmelzviskosität oberhalb der Glasstemperatur des Harzes aufweist.

Die Polymerzusammensetzung eignet sich in Pulverform auch zur Bindung von pulverförmigen Substraten in Fasermaterialien. Dazu wird das Polymerpulver mit organischen oder anorganischen pulverförmigen Substanzen in trockenem Zustand gemischt, diese Mi-

schung auf ein textiles Flächengebilde oder in ein Faserbett aufgestreut oder eingestreut, und das Bindepulver durch Temperaturerhöhung, gegebenenfalls unter zusätzlicher Anwendung von Druck und oder Heißdampf, ausgehärtet und dadurch eine Bindung
5 zwischen den organischen bzw. anorganischen Pulvern und den Fasern bewirkt.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung:

10 Beispiel 1:

Herstellung eines carboxylfunktionellen Styrol-Butylacrylat-Methacrylsäure-Acrylamid-Mischpolymerisats

In einem Reaktor mit 3 Liter Volumen wurden 838.8 g deionisiertes Wasser und 6.7 g Natriumlaurylsulfat vorgelegt und unter
15 Stickstoff beim Rühren auf 80°C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur wurde die Initiatorlösung (6.7 g Kaliumperoxodisulfat und 218.4 g Wasser) in den Reaktor gegeben und aus separaten Behältern wurden innerhalb von 4 Stunden folgende Zusammensetzungen
20 in den Reaktor zudosiert:

Monomerdosierung 1 mit 67.3 g Methacrylsäure, 403.7 g Butylacrylat, 861.3 g Styrol und 6.7 g Dodecylmercaptan.

Monomerdosierung 2 mit 67.3 g Wasser, 44.9 g einer 30 %-igen, wässrigen Acrylamid-Lösung.

25 Sowie eine Initiatordosierung mit 217.6 g Wasser und 6.7 g Kaliumperoxodisulfat.

Nach den Dosierungen wurde ca. 2 Stunden bei 80°C nachpolymerisiert und mit Hilfe von Ammoniak auf einen pH-Wert von 8 eingestellt.

30 Beispiel 2:

Herstellung eines carboxylfunktionellen Styrol-Butylacrylat-Methacrylsäure-N-Methylolacrylamid-Mischpolymerisats

In einem Reaktor mit 3 Liter Volumen wurden 855 g deionisiertes
35 Wasser und 6.7 g Natriumlaurylsulfat vorgelegt und unter Stick-

stoff beim Rühren auf 80°C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur wurde die Initiatorlösung (6.7 g Kaliumperoxodisulfat und 217.4 g Wasser) in den Reaktor gegeben und aus separaten Behältern wurden innerhalb von 4 Stunden folgende Zusammensetzungen in den Reaktor zudosiert:

Monomerdosierung 1 mit 67.2 g Methacrylsäure, 403.4 g Butylacrylat, 860.5 g Styrol und 6.7 g Dodecylmercaptan.

Monomerdosierung 2 mit 67.3 g Wasser, 28.0 g einer 48 %-igen, wässrigen Lösung von N-Methylolacrylamid.

Eine Initiatordosierung mit 217.4 g Wasser und 6.6 g Kaliumperoxodisulfat.

Nach den Dosierungen wurde ca. 2 Stunden bei 80°C nachpolymerisiert und mit Hilfe von Ammoniak ein pH-Wert von 8 eingestellt.

Beispiel 3:

Herstellung eines epoxydfunktionellen Styrol-Butylacrylat-Glycidylmethacrylat-Mischpolymerisats

In einem Reaktor mit 3 Liter Volumen wurden 667.1 g deionisiertes Wasser, 2.5 g Natriumbicarbonat und 10 g Natriumlaurylsulfat, 3.0 g Kaliumperoxodisulfat, 74.7 g Styrol und 49.8 g Butylacrylat vorgelegt und unter Stickstoff beim Rühren auf 75°C aufgeheizt. Die Vorlage wurde bei 75°C ca. 15 Minuten polymerisiert und anschließend mit den Dosierungen von Monomermischung, Emulgatorlösung und Initiatorlösung in den Reaktor aus separaten Behältern begonnen. Die Monomermischung und Emulgatorlösung wurde innerhalb von 4 Stunden und die Initiatorlösung innerhalb 5 Stunden dosiert.

Die Monomerdosierung bestand aus 49.8 g Glycidylmethacrylat, 248.9 g Butylacrylat, 572.5 g Styrol und 5.0 g Dodecylmercaptan.

Die Emulgatordosierung bestand aus 262.4 g Wasser und 10.0 g Natriumlaurylsulfat.

Die Initiatordosierung bestand aus 99.6 g Wasser und 3.0 g Kaliumperoxodisulfat.

Nach der Dosierung der Monomermischung wurde die Polymerisationstemperatur auf 80°C erhöht. Nach der Beendigung der Initiatordosierung wurde ca. 1 Stunde bei 80°C nachpolymerisiert. Der pH-Wert während der Polymerisation lag zwischen 6.5 und 7.0.

- 5 Nach der Abkühlung wurde der pH-Wert mit Ammoniaklösung auf 7.5 eingestellt. Der Feststoffgehalt der Dispersion lag bei 50 % und die Viskosität bei 2420 mPas.

Beispiel 4:

- 10 Herstellung eines epoxydfunktionellen Styrol-Butylacrylat-Glycidylmethacrylat-Mischpolymerisats

Es wurde wie in Beispiel 3 vorgegangen, aber die Glycidylmethacrylatmenge in der Monomermischung auf 24.9 g reduziert und die Styrolmenge auf 597.4 g erhöht.

- 15 Nach der Abkühlung wurde der pH-Wert mit Ammoniaklösung auf 7.5 eingestellt. Der Feststoffgehalt der Dispersion lag bei 50 % und die Viskosität bei 2300 mPas.

- 20 Beispiel 5:

Herstellung der vernetzbaren Polymerzusammensetzung

Die Polymerdispersionen aus den Beispielen 1 und 3 wurden im Gewichtsverhältnis 1:1 (fest:fest) miteinander vermischt und sprühgetrocknet. Es resultierte ein rieselfähiges Pulver mit einer Korngröße von ca. 25 µm (Volumenmittel). Im DSC-Experiment wurde eine Glasübergangstemperatur von 49°C und ein exothermer DSC-Peak bei 185°C gemessen. Das Pulver bildete oberhalb von 150°C eine klare Polymerschmelze. Als Maß für die chemische Vernetzungsfähigkeit des Polymeren wurde neben dem exothermen DSC-Peak zusätzlich die Bestimmung der Gelzeit herangezogen; das ist der Zeitraum zwischen dem Aufschmelzen des Pulver zu einer klaren Flüssigkeit und dem Gelieren dieser Schmelze zu einer festen Masse. Die Gelzeit bei 210°C betrug 20 sec.

- 35 Beispiel 6:

Herstellung der vernetzbaren Polymerzusammensetzung

Die Polymerdispersionen aus den Beispielen 1 und 4 wurden im Gewichtsverhältnis 1 : 1 (fest : fest) miteinander vermischt und sprühgetrocknet. Es resultierte ein rieselfähiges Pulver mit einer Korngröße von ca. 20 µm (Volumenmittel). Im DSC-Experiment wurde eine Glasübergangstemperatur von 48°C und ein exothermer DSC-Peak bei 182°C gemessen. Das Pulver schmolz oberhalb von 150°C zu einer klaren Polymerschmelze. Die Gelzeit bei 210°C betrug 40 sec.

Vergleichsbeispiel 7:

Die Dispersion aus Beispiel 2 wurde sprühgetrocknet und 98 Gew.-Teile des Pulvers mit 2 Gew.-Teilen eines pulverförmigen Epoxydvernetzer (Epicote) vermischt.

Herstellung der Faserformkörper zur Testung:

Nass verpresste Formkörper:

Zur Herstellung von Pressplatten wurden 115 g Reissbaumwolle mit 13.2 g Bindepulver aus den Beispielen 5, 6 und Vergleichsbeispiel 7 vermischt und auf einer Fläche von 24 x 24 cm ausgebreitet. Die Faser/Pulvermischungen wurden noch mit 40 g Wasser mittels Sprühauftrag angefeuchtet und sofort anschließend bei einer Temperatur von 180°C 5 min lang verpresst, so dass hart verpresste Platten mit 2 mm Dicke bzw. weiche, 10 mm dicke Platten mit einem Flächengewicht von ca. 2200 g/m² und einem Raumgewicht von ca. 1115 kg/m³ bzw. 223 kg/m³ erhalten wurden.

Trocken verpresste Formkörper:

Zur Herstellung von Pressplatten wurden 115 g Reissbaumwolle mit 13.2 g Bindepulver aus den Beispielen 5, 6 und Vergleichsbeispiel 7 vermischt und auf einer Fläche von 24 x 24 cm ausgebreitet. Die Faser/Pulvermischungen wurden sofort anschliessend bei Temperaturen von ca. 180°C 5 min lang verpresst, so dass hart verpresste Platten mit 2 mm Dicke bzw. weiche 10 mm dicke

Platten mit einem Flächengewicht von ca. 2200 g/m² und einem Raumgewicht von ca. 1115 kg/m³ bzw. 223 kg/m³ erhalten wurden.

Testmethoden zur Prüfung:

5

Höchstzugkraft HZK:

Aus den verpressten faserigen Formkörpern wurden Prüfkörper (Abmessungen: 10 mm x 100 mm) herausgestanzt und bei Raumtemperatur auf einer Zwick-Zugprüfmaschine (analog DIN 53857) geprüft.

10

Wasseraufnahme:

Zur Bestimmung der Wasseraufnahme wurden die Prüfkörper (Abmessung: 50 mm x 20 mm) für 1 h bzw. 24 h in Wasser gelagert und die Gewichtsaufnahme infolge Wasserquellung gravimetrisch bestimmt.

15

Wärmestandvermögen:

Zur Prüfung hinsichtlich des Wärmestandvermögens wurden 240 mm x 20 mm lange Streifen aus den Prüfkörpern geschnitten. Diese Streifen wurden waagerecht auf einer planen Unterlage fixiert, so daß die Streifen mit einer Länge von 100 mm über den Rand der Unterlage überstanden. Im Falle der harten Formkörper (Plattendicke: 2 mm) wurde ein 40 g-Gewicht angehängt, während die weichen Formkörper (Plattendicke: 10 mm) nur der Schwerkraft ihres Eigengewichts ausgesetzt waren. Das Wärmestandvermögen wurde durch Messung der Durchbiegung d nach einer einstündigen Lagerung bei T=120°C ermittelt.

20

25

30 Die Testergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefasst:

Tabelle 1:

Prüfungen der harten Formkörper (Flächengewicht: 2200 kg/m²,
Raumdichte: 1115 kg/m³)

Beispiel	Formkörper mit Wasser verpresst			Formkörper trocken verpresst		
	HZK	Wärme- stand	Wasser- aufnahme 1h / 24 h	HZK	Wärme- stand	Wasser- aufnahme 1h / 24h
	[N]	[mm]	[Gew%]	[N]	[mm]	[Gew%]
Beispiel 5	938	15	36/41	728	15	75/88
Beispiel 6	919	17	40/45	701	18	87/101
Verglb. 7	948	21	48/57	560	22	139/161

5

Tabelle 2:

Prüfungen der weichen Formkörper (Flächengewicht: 2200 kg/m²,
Raumdichte: 223 kg/m³)

10

Beispiel	Formkörper mit Wasser verpresst			Formkörper trocken verpresst		
	HZK	Wärme- stand	Wasser- aufnahme 1h / 24 h	HZK	Wärme- stand	Wasser- aufnahme 1h / 24h
	[N]	[mm]	[Gew%]	[N]	[mm]	[Gew%]
Beispiel 5	36,0	12,0	295/325	19,3	21	502/544
Beispiel 6	32,8	15,0	289/311	18,8	24	568/608
Verglb. 7	11,9	14	589 / 662	7,9	39	987 / 994

Beispiel 8:

Herstellung eines Kaschiererzeugnisses aus expandierendem Partikelschaum und einem Glasfaservlies.

Das Polymerpulver aus Beispiel 5 wurde mittels eines elektrostatischen Sprühauftrages gleichmäßig auf eine Glasfasermatte (Flächengewicht ca. 30 g/m²) aufgetragen (Auftragsgewicht: ca. 30 g/m²) und bei 180°C/90 sec angesintert. Das so behandelte Glasvlies wurde anschließend bei 120°C mit ca. 1.2 bar gegen ein geschäumtes Formteil aus EPS/PPO kaschiert. Zur Prüfung der Verbundfestigkeit wurde das kaschierte Formteil 1 h bei 90°C gelagert. Anschließend wurde versucht das aufkaschierte Glasvlies händisch abzuschälen.

Ergebnis: Das Glasvlies ließ sich nicht mehr von der Schaumoberfläche ablösen. Vielmehr wurden die Glasfasern aus dem Glasvlies bzw. Schaumpartikel aus der Oberfläche des Formteils herausgerissen, ohne dass es beim Glasvlies/Formteil-Verbund zu einer Delaminierung kam.

Beispiel 9:

Das Polymerpulver aus Beispiel 6 wurde mittels eines elektrostatischen Sprühauftrages gleichmäßig auf eine Glasfasermatte (Flächengewicht ca. 30 g/m²) aufgetragen (Auftragsgewicht: ca. 50 g/m²) und bei 170°C/2 min angesintert. Das so behandelte Glasvlies wurde anschließend in ein geeignetes Formwerkzeug eingelegt, und die zu expandierenden PS/PPO-Partikel zugegeben. Anschließend wurde die PS/PPO-Partikel mit Heißdampf gegen das Glasvlies geschäumt. Der so hergestellte Formkörper wurde entformt und bei 80°C über mehrere Stunden entgast. Zur Beurteilung der Festigkeit nach einem Klimawechsel wurde das kaschierte Schaumteil insgesamt dreimal abwechselnd jeweils mehrere Stunden bei 90°C und -20°C gelagert. Anschließend wurde versucht das aufkaschierte Glasvlies händisch abzuschälen. Ergebnis: Das Glasvlies ließ sich nicht mehr von der Schaumoberfläche ablösen. Vielmehr wurden die Glasfasern aus dem Glasvlies bzw. Schaumpartikel aus der Oberfläche des Formteils

herausgerissen, ohne dass es beim Glasvlies/Formteil-Verbund zu einer Delaminierung kam.

Vergleichsbeispiel 10

- 5 Ein Polyethylenpulver wurde mittels eines elektrostatischen Sprühauftrages gleichmäßig auf eine Glasfasermatte (Flächengewicht ca. 30 g/m²) aufgetragen (Auftragsgewicht: ca. 30 g/m²) und bei 180°C/90 sec angesintert. Das so behandelte Glasvlies wird anschließend bei 120°C mit ca. 1,2 bar gegen ein geschäumtes Formteil aus EPS/PPO kaschiert. Zur Prüfung der Verbundfestigkeit wird das kaschierte Formteil 1h bei 90°C gelagert. Anschließend wird versucht das aufkaschierte Glasvlies händisch abzuschälen. Ergebnis: Das Glasvlies lässt sich mühelos vom geschäumten Formteil abschälen. Die angestrebte Verbundfestigkeit wurde also nicht erzielt.
- 10
- 15

Beispiel 11:

- Auf 12 Lagen eines Aramidfasergewebes (Körperbindung) mit einer Fläche von 30 cm x 30 cm wurde das Polymerpulver aus Beispiel 5 in einer Menge von ca. 30 g/m² mittels einer elektrostatischen Pulversprühpistole aufgetragen. Die so behandelten Gewebe wurden 2 min bei 170°C behandelt, um das Pulver an die Fasern anzusintern. Anschließend wurden die 12 Lagen aufeinander gestapelt und bei 180°C und einem Druck von 1 bar zusammengepresst. Es wurde eine starre Aramidfaserplatte mit einer Schichtdicke von etwas 6 mm erhalten.
- 20
- 25

Vergleichsbeispiel 12:

- 12 Lagen eines Aramidfasergewebes (Körperbindung) mit einer Fläche von 30 cm x 30 cm wurden mit einer Phenol-Formaldehydharzlösung mit ca. 30 g/m² getränkt. Die so imprägnierten Gewebe wurden anschließend aufeinander gestapelt und bei 180°C und einem Druck von 1 bar zusammengepresst. Es wurde ebenfalls eine starre Aramidfaserplatte mit einer Schichtdicke von etwas 6 mm erhalten.
- 30
- 35

Vergleichsbeispiel 13:

12 Lagen eines Aramidfasergewebes (Körperbindung) mit einer Fläche von 30 cm x 30 cm wurden mit einer 50 %-igen wässrigen Dispersion eines Styrol-Butylacrylat-Copolymeren mit 5 % Acrylsäureanteil und 5 % Epoxidvernetzer (Epicote) in einer Menge von ca. 30 g/m² beschichtet. Die so imprägnierten Gewebe wurden anschließend aufeinander gestapelt und bei 180°C und einem Druck von 1 bar zusammengepresst. Es wurde ebenfalls eine starre Aramidfaserplatte mit einer Schichtdicke von etwas 6 mm erhalten.

Untersuchung zur Beschußfestigkeit

Zur Überprüfung der Beschußfestigkeit wurden die Lamine aus 10 m Entfernung mit Weichkernmunition beschossen. Während das Laminat aus Beispiel 11 dem Beschuß standhielt und kein Durchschuß erhalten wurde, wurde mit den Laminaten aus den Vergleichsbeispielen 12 und 13 nur Durchschüsse erhalten.

Herstellung einer Glasfasermatte:

Zur Herstellung einer Glasfasermatte wurden Glasrovings statisch auf einer Trägerplatte ausgebreitet und jeweils gleichmäßig mit einem Pulver aus dem Beispiel 5 bestreut. Der Pulverauftrag betrug 5 Gew.-%, bezogen auf das Fasergewicht. Zur Verfestigung wurde die Trägerplatte mit dem Faser/Pulver-Gemisch für 3 Minuten auf 210°C erhitzt, wobei das Pulver schmolz, die Fasern durchtränkte und an den Kreuzungspunkten miteinander verband. Die damit erhaltene Fasermatte zeigte keine Verfärbung.

Verarbeitung nach dem RTM-Verfahren (RTM = Resin Transfer Molding):

Es wurde ein Kohlefasergelege ausgelegt, geerdet und das Pulver aus Beispiel 5 mittels elektrostatischem Sprühauftrag in einer Menge von 5 Gew.-%, bezogen auf Fasergewicht, aufge-

5 Das vorgebundene und vorgeformte Gewebe war formstabil und
ließ sich problemlos ohne Formverlust in ein entsprechend ge-
formtes Injektionswerkzeug überführen.

Patentansprüche:

1. Vernetzbare Polymerzusammensetzung in Form deren wässrigen
5 Polymerdispersion oder Polymerpulvers enthaltend
A) ein Copolymer, mit einer Glasübergangstemperatur T_g o-
der einer Schmelztemperatur von $\geq 30^\circ\text{C}$, aus einem oder
mehreren Comonomeren aus der Gruppe umfassend Vinylester
10 von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1
bis 18 C-Atomen, Acrylsäureester oder Methacrylsäureester
von verzweigten oder unverzweigten Alkoholen mit 1 bis 15
C-Atomen, Diene, Olefine, Vinylaromaten und Vinylhalogeni-
de, und aus 0.1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtge-
15 wicht der Comonomere, eines oder mehrerer ethylenisch un-
gesättigter, Carboxylgruppen enthaltender Comonomere,
und
B) ein Copolymer aus einem oder mehreren Comonomeren aus
der Gruppe umfassend Vinylester von unverzweigten oder
20 verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 18 C-Atomen, Ac-
rylsäureester oder Methacrylsäureester von verzweigten o-
der unverzweigten Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen, Diene,
Olefine, Vinylaromaten und Vinylhalogenide, und aus 0.1
bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Comono-
25 mere, eines oder mehrerer ethylenisch ungesättigter Comono-
mere mit funktionellen Gruppen, welche mit den Carbo-
xylgruppen des Copolymers A) eine kovalente Bindung einge-
hen können.
2. Vernetzbare Polymerzusammensetzung nach Anspruch 1, da-
30 durch gekennzeichnet, dass als Carboxylgruppen enthaltende
Comonomere für Copolymer A) ethylenisch ungesättigte Mo-
no- und Dicarbonsäuren oder Maleinsäureanhydrid copolyme-
risiert sind.

3. Vernetzbare Polymerzusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass ein oder mehrere Comonomere aus der Gruppe umfassend Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Fumarsäure, Maleinsäure und Maleinsäureanhydrid copolymerisiert sind.

4. Vernetzbare Polymerzusammensetzung nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Carboxylgruppen enthaltender Comonomereinheiten in Copolymer A) 1 bis 30 Gew.-% beträgt.

5. Vernetzbare Polymerzusammensetzung nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Comonomere mit vernetzenden, funktionellen Gruppen für Copolymer B) ein oder mehrere aus der Gruppe der Comonomere mit Epoxid-, Organo-, Halogen-, Hydroxy-, Aziridin-, Carbodiimid-, Oxazolin-, Alkohol-, Amin-, Aminosilan-, Amino-Formaldehyd-, Isocyanat-, N-2-Hydroxyalkylamid-Rest, copolymerisiert sind.

6. Vernetzbare Polymerzusammensetzung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass ein oder mehrere ethylenisch ungesättigte Comonomere mit Epoxid-, Hydroxy- und Isocyanatgruppen copolymerisiert sind.

7. Vernetzbare Polymerzusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass ein oder mehrere Comonomere aus der Gruppe umfassend Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, Allylglycidether, Vinylglycidether, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl- und Hydroxybutylester der Acrylsäure und Methacrylsäure, 2-Methyl-2-isocyanatopropylmethacrylat und Isopropenyl-dimethylbenzylisocyanat (TMI) copolymerisiert sind.

8. Vernetzbare Polymerzusammensetzung nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an vernetzende

Gruppen enthaltenden Comonomereinheiten in Copolymer B) 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Comonomere, beträgt.

- 5 9. Vernetzbare Polymerzusammensetzung nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Mischungsverhältnis der beiden Copolymeren A) und B) von 1 : 99 bis 99 : 1 beträgt.
- 10 10. Vernetzbare Polymerzusammensetzung nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass Copolymer A) und B) in einem solchen Verhältnis vorliegen, dass das molare Verhältnis an funktionellen Comonomereinheiten von Copolymer A) zu Copolymer B) zwischen 5 : 1 und 1 : 5 variiert.
- 15 11. Vernetzbare Polymerzusammensetzung nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass Copolymer A) und B) in einem solchen Verhältnis vorliegen, dass das molare Verhältnis an funktionellen Comonomereinheiten von Copolymer A) zu Copolymer B) zwischen 2 : 1 und 1 : 2 variiert.
- 20 12. Vernetzbare Polymerzusammensetzung nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass Zusammensetzungen mit carboxylfunktionellem Styrol-n-Butylacrylat- und/oder Styrol-Methylmethacrylat-n-Butylacrylat-Copolymer als Copolymer A) und mit glycidylmethacrylathaltigem Styrol-n-Butylacrylat- und/oder Styrol-Methylmethacrylat-n-Butylacrylat-Copolymer als Copolymer B) vorliegen.
- 25 13. Verfahren zur Herstellung von vernetzbaren Polymerzusammensetzungen nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Herstellung von Copolymer A) und Copolymer B) mittels Lösungs- oder wässriger Emulsionspolymerisation erfolgt.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass sowohl Copolymer A) als auch Copolymer B) nach dem Emulsionspolymerisationsverfahren hergestellt werden und die damit erhältlichen Dispersionen gegebenenfalls getrocknet werden.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die mit dem Emulsionspolymerisationsverfahren jeweils erhaltenen wässrigen Dispersionen der Copolymere A) und B) miteinander vermischt, und anschließend getrocknet werden.
16. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die mit dem Emulsionspolymerisationsverfahren jeweils erhaltenen wässrigen Dispersionen der Copolymere A) und B) zunächst jeweils getrocknet werden, und die pulverförmigen Copolymere A) und B) im angegebenen Mischungsverhältnis gemischt werden.
17. Verwendung der vernetzbaren Polymerzusammensetzungen nach Anspruch 1 bis 12 als Bindemittel zur Herstellung von Formkörpern aus Fasermaterialien oder aus partikulären Materialien aus mineralischen Materialien, Kunststoffen oder Naturstoffen, oder Kombinationen davon.
18. Verwendung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerzusammensetzung in einer Menge von 3 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das zu bindende Material eingesetzt wird.
19. Verwendung nach Anspruch 17 und 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerzusammensetzung in trockener, pulverförmiger Form, in Form einer wässrigen Dispersion oder in organischen Lösemitteln gelöster Form erfolgt.

20. Verwendung nach Anspruch 17 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerzusammensetzung als in Wasser re-dispergierbares Pulver verwendet wird.

21. Verwendung nach Anspruch 17 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerzusammensetzung als Vorbinder in Fasermatten, Geweben und Gelegen für faserverstärkte Kunststoffe verwendet wird.

22. Verwendung nach Anspruch 17 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerzusammensetzung als Bindemittel für Preforminganwendungen von Geweben und Gelegen in faserverstärkten Kunststoffen verwendet wird.

23. Verwendung nach Anspruch 17 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerzusammensetzung als Trockenbindemittel in Kombination mit anderen pulverförmigen organischen oder anorganischen Substanzen verwendet wird.

24. Verwendung nach Anspruch 17 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerzusammensetzung als Bindemittel zur Laminierung von Fasermatten auf expandierenden oder expandierten Partikelschaum verwendet wird.

25. Verwendung nach Anspruch 17 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerzusammensetzung zum Kaschieren oder Laminieren zweier oder mehrerer Gewebe, Gelege oder Nonwovens miteinander, als Bindemittel zwischen den beiden miteinander zu verklebenden Substraten verwendet wird.

26. Verwendung nach Anspruch 17 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerzusammensetzung in Pulverform zur Bindung von pulverförmigen Substraten in Fasermaterialien verwendet wird.

27. Verwendung nach Anspruch 17 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerzusammensetzung zum Inmould-Skinning von expandierendem Partikelschaum verwendet wird.

Zusammenfassung:**Vernetzbare Polymerzusammensetzung**

5

Gegenstand der Erfindung ist eine vernetzbare Polymerzusammensetzung in Form deren wässrigen Polymerdispersion oder Polymerpulvers enthaltend

- 10 A) ein Copolymer, mit einer Glasübergangstemperatur T_g oder einer Schmelztemperatur von $\geq 30^\circ\text{C}$, aus einem oder mehreren Comonomeren aus der Gruppe umfassend Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 18 C-Atomen, Acrylsäureester oder Methacrylsäureester von verzweigten oder unverzweigten Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen, Diene, Olefine, Vinylaromaten und Vinylhalogenide, und aus 0.1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Comonomere, eines oder mehrerer ethylenisch ungesättigter, Carboxylgruppen enthaltender Comonomere, und
- 15 B) ein Copolymer aus einem oder mehreren Comonomeren aus der Gruppe umfassend Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 18 C-Atomen, Acrylsäureester oder Methacrylsäureester von verzweigten oder unverzweigten Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen, Diene, Olefine, Vinylaromaten und Vinylhalogenide, und aus 0.1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Comonomere, eines oder mehrerer ethylenisch ungesättigter Comonomere mit funktionellen Gruppen, welche mit den Carboxylgruppen des Copolymers A) eine kovalente Bindung eingehen können.
- 25

United States Patent & Trademark Office
Office of Initial Patent Examination

Application papers not suitable for publication

SN 09804495 Mail Date 3/12/01

☒ Non-English Specification

☐ Specification contains drawing(s) on page(s) _____ or table(s) _____

☐ Landscape orientation of text ☐ Specification ☐ Claims ☐ Abstract

☐ Handwritten ☐ Specification ☐ Claims ☐ Abstract

☐ More than one column ☐ Specification ☐ Claims ☐ Abstract

☐ Improper line spacing ☐ Specification ☐ Claims ☐ Abstract

☐ Claims not on separate page(s)

☐ Abstract not on separate page(s)

☐ Improper paper size -- Must be either A4 (21 cm x 29.7 cm) or 8-1/2"x 11"

☐ Specification page(s) _____ ☐ Abstract

☐ Drawing page(s) _____ ☐ Claim(s)

☐ Improper margins

☐ Specification page(s) _____ ☐ Abstract

☐ Drawing page(s) _____ ☐ Claim(s)

☐ Not reproducible

Section

Reason

☐ Specification page(s) _____

☐ Paper too thin

☐ Drawing page(s) _____

☐ Glossy pages

☐ Abstract

☐ Non-white background

☐ Claim(s)

☐ Drawing objection(s)

☐ Missing lead lines, drawing(s) _____

☐ Line quality is too light, drawing(s) _____

☐ More than 1 drawing and not numbered correctly

☐ Non-English text, drawing(s) _____

☐ Excessive text, drawing(s) _____

☐ Photographs capable of illustration, drawing(s) _____